

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72215

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 11/18			C 0 1 F 11/18	D
C 0 8 K 3/26			C 0 8 K 3/26	
// C 0 9 K 3/10			C 0 9 K 3/10	Z
D 2 1 H 19/38			D 2 1 H 1/22	B

審査請求 有 請求項の数 9 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-249128  
(22) 出願日 平成 8 年(1996) 8 月29日

(71) 出願人 390008442  
丸尾カルシウム株式会社  
兵庫県明石市魚住町西岡1455番地  
(72) 発明者 東 歳夫  
兵庫県明石市魚住町西岡1692  
(72) 発明者 林 祐輔  
兵庫県明石市魚住町西岡1653  
(72) 発明者 藤原 敏男  
兵庫県姫路市大塩町292-4  
(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次



(54) 【発明の名称】 微細粒子炭酸カルシウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微細で二次凝集が少なく、分散性の良好な微細粒子炭酸カルシウムを提供する。

【解決手段】 水酸化カルシウム水懸濁液に炭酸ガスを吹き込んで炭酸カルシウムを製造するにあたり、水酸化カルシウム水懸濁液に、金属イオンに配位して錯体を形成する物質を添加して、炭酸化反応により炭酸カルシウムを生成し、しかる後、該炭酸カルシウムを熟成させることを特徴とする微細粒子炭酸カルシウムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化カルシウム水懸濁液に炭酸ガスを吹き込んで炭酸カルシウムを製造するにあたり、水酸化カルシウム水懸濁液に、金属イオンに配位して錯体を形成する物質を添加して、炭酸化反応により炭酸カルシウムを生成し、しかる後、該炭酸カルシウムを熟成させることを特徴とする微細粒子炭酸カルシウムの製造方法。

【請求項2】 金属イオンに配位して錯体を形成する物質が、ヒドロキシカルボン酸、ポリヒドロキシカルボン酸、アミノポリカルボン酸、ポリリン酸、アミノ酸、それらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、及びケトン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 ヒドロキシカルボン酸がクエン酸、シュウ酸又はリンゴ酸、ポリヒドロキシカルボン酸がグルコン酸又は酒石酸、アミノポリカルボン酸がイミノジ酢酸、エチレンジアミン4酢酸又はニトリロトリ酢酸、ポリリン酸がヘキサメタリン酸又はトリポリリン酸、アミノ酸がグルタミン酸又はアスパラギン酸、ケトン類がアセチルアセトン、アセト酢酸メチル又はアセト酢酸アリルである請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 金属イオンに配位した錯体を形成する物質を水酸化カルシウムに対して0.1～10重量%添加する請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 生成した炭酸カルシウムスラリーに燐含有物質を添加し熟成させる請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 燐含有物質を炭酸カルシウムに対して0.01～0.6重量%添加する請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 燐含有物質がリン酸、亜リン酸、ホスホン酸及びそれらの誘導体、それらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5又は6記載の製造方法。

【請求項8】 炭酸化反応を水酸化カルシウム水懸濁液濃度が3.5～19.3%、反応開始温度が8～30℃、及び炭酸ガス流量が水酸化カルシウム1kg当たり40～1800L/hrの条件下で行う請求項1記載の製造方法。

【請求項9】 熟成を、温度20～70℃で湿式粉碎又は超音波分散又は攪拌により行う請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細でかつ二次凝集が少なく、分散性の良好な沈降製炭酸カルシウムの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在、沈降製炭酸カルシウムの工業的製造方法としては、炭酸ガス法が広く採用されている。こ

のようにして製造された炭酸カルシウムは、その一次粒子の大きさに応じて、配合時の物性を更に向上させるために、粒子表面に無機又は有機系の様々な表面処理剤を表面処理され、ゴム、プラスチック、紙、塗料等に配合され、広く大量に使用されている。しかしながら、これら炭酸ガス法で製造される沈降製炭酸カルシウムは、元来粒子間の凝集力が強く、一次粒子が多数凝集して大きな二次凝集体を形成しており、中でも一次粒子径が0.2μm以下のものについてはその凝集力が特に強く、多大なエネルギーを用いても初期の一次粒子径を維持したまま二次凝集体をなくすことは不可能とされている。

【0003】このような二次凝集体を多数含有する沈降製炭酸カルシウムは、ゴム、プラスチック、紙、塗料等に配合した場合、二次凝集粒子があたかも大きな一次粒子のごとく挙動し、分散不良、強度低下、光沢低下、粘性不足等の物性低下をきたし、本来微細な一次粒子に対して期待される様々な配合効果が得られない。同様に、このような二次凝集体を多数含有する沈降製炭酸カルシウムに無機又は有機系の様々な表面処理剤を表面処理しても、二次凝集粒子を表面処理するにすぎず十分な効果を発揮しない。

【0004】従来からこれらの二次凝集体を分散させるために加温、攪拌等の条件下で炭酸カルシウムスラリーを熟成させる工程が用いられている。しかし、この分散方法では各粒子の分散の進行と共に一次粒子が成長してもとの粒子の数倍の大きさになる。即ち、熟成による分散工程において、炭酸化反応が終了した直後の微細な一次粒子径を維持することと、これらの凝集体を分散させることは相反する事象である。以上のように、従来技術では、工業的に広くその用途が期待される微粒子状態のままで、出来る限り一次粒子に近い分散状態を得ることは不可能であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる実情に鑑み、従来の沈降製炭酸カルシウムよりも微細で分散性の良好な炭酸カルシウムを得る製造方法である。即ち、炭酸カルシウムの凝集粒子を分散させるために、たとえ従来と同じ熟成工程を使用しても、一次粒子を極力成長させることなく良好な分散状態にする、微細粒子炭酸カルシウムの製造方法を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討の結果、特定の物質を添加して炭酸化反応を行うことにより、微細かつ分散性良好な沈降製炭酸カルシウムの製造方法を見出した。即ち、本発明は、水酸化カルシウム水懸濁液（以下、石灰乳と記す）に炭酸ガスを吹き込んで炭酸カルシウムを製造するにあたり、水酸化カルシウム水懸濁液に、金属イオンに配位して錯体を形成する物質（以下、錯体形成物質と記す）を添加して、炭酸化反応により炭酸カルシウムを生

成し、しかる後、該炭酸カルシウムを熟成させることを特徴とする微細粒子炭酸カルシウムの製造方法を内容とする。

【0007】以下に、本発明の製造方法をより具体的に説明する。石灰乳濃度が3.5～19.3%（重量%、以下同じ）、好ましくは6.1～13.3%の石灰乳に、錯体形成物質を添加する。

【0008】本発明に用いられる錯体形成物質としては、クエン酸、シュウ酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸とそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩；グルコン酸、酒石酸等のポリヒドロキシカルボン酸とそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩；イミノジ酢酸、エチレンジアミン4酢酸、ニトリロトリ酢酸等のアミノポリカルボン酸とそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩；ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸等のポリリン酸とそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩；グルタミン酸、アスパラギン酸等のアミノ酸とそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩及びアンモニウム塩；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸アリル等のケトン類等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0009】錯体形成物質は、水酸化カルシウムに対し好ましくは0.1～10%、より好ましくは0.3～5%添加される。0.1%未満ではあまり効果が無く、10%を越えるとコスト的に好ましくないばかりでなく、凝集が強くなりすぎ分散しにくくなる傾向がある。添加の時期は炭酸化反応前、反応途中のいずれでもよく、反応前と反応途中の両方に添加してもよい。

【0010】この石灰乳に炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムスラリーを生成する。このときの条件は石灰乳濃度は3.5～19.3%が好ましい。3.5%未満では工業的にコストが高くなるので好ましくなく、また19.3%を越えると生成した炭酸カルシウム粒子が大きくなるので好ましくない。反応開始温度は8～30℃が好ましい。8℃未満では工業的にコストが高くなるので好ましくなく、30℃を越えると生成した炭酸カルシウム粒子が大きくなるので好ましくない。炭酸ガス流量は40～1800L/hrが好ましい。40L/hr未満では生成した炭酸カルシウム粒子が大きくなるので好ましくなく、1800L/hrを越えると工業的にコストが高くなるので好ましくない。

【0011】上記の如くに得られた炭酸カルシウムスラリーを炭酸カルシウム粒子の分散を目的として液温20～70℃で攪拌し、もとの凝集体の一次粒子径からほとんど成長していない炭酸カルシウムスラリーを得る。このときの温度が20℃未満では分散に時間が掛かるので好ましくなく、70℃を越えると工業的にコストが高くなるので好ましくない。また攪拌条件は5rpm以上が好ましく、より好ましくは5～360rpmである。攪拌力

が大きいほど熟成時間が短くなるが、360rpmを越えるとコストが高くなり好ましくなく、また5rpm未満では熟成期間が長くなりコスト的に好ましくない。

【0012】本発明の製造方法によって粒子が分散したか否かの判断は、粒度分布計、電子顕微鏡、炭酸カルシウムスラリーの経時における増粘状態等から確認できる。一方、粒子が分散過程においてほとんど成長せず微粒子の状態で存在することの確認は、BET法による比表面積の測定、電子顕微鏡写真等が適当である。従来の攪拌、加温条件下での熟成方法では、炭酸化直後の粒子の比表面積がBET法で測定して例えば50m<sup>2</sup>/g程度の粒子径である場合、熟成によって粒子が分散させると20m<sup>2</sup>/g以下になってしまう。即ち、熟成によって粒子が成長して粒子径が大きくなるわけである。これに対して、本発明の方法であれば、たとえ従来の熟成方法を用いてもBET法の比表面積は40m<sup>2</sup>/g以上に維持することが出来る。更に、その粒子の分散状態は従来の熟成方法で得られるのと同様以上のものである。凝集粒子を分散させる方法としては、上述の攪拌、加温等による熟成方法の他に、ガラスビーズを使用した湿式ミルによる湿式粉碎方法、超音波分散方法、アルカリを除去しながら脱水、加水を繰り返す方法等があるが、状況に応じ適時好適な方法を用いればよい。

【0013】また、本発明の製造方法において、粒子の成長をより一層抑制する方法として、上記化合直後の炭酸カルシウムスラリーに燐含有物質を添加し上記条件で熟成し、粒子成長のない分散した炭酸カルシウムスラリーを得る方法が挙げられる。ここで言う燐含有物質としては、燐酸、亜燐酸、ホスホン酸、それらの誘導体、それらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。添加量は炭酸カルシウムに対し0.01～0.6%程度が好ましい。0.01%未満では炭酸カルシウムの粒子成長速度が速くなり分散と同時に粒子成長が顕著になり、また0.6%を越えると粒子成長は抑えられるものの、分散も遅くなる傾向があり、またコスト的にも好ましくない。

【0014】本発明によって得られる微粒子炭酸カルシウムは、塗料の増粘剤、シーリング材、塩化ビニルペーストゾルのチキソ性付与剤、ゴムの補強剤、プラスチックの補強剤、各種分野での紫外線吸収剤、コート紙の塗工用顔料、印刷インキ用顔料、農薬のキャリアー、インキジェット紙のトナー等、化粧品原料等において好適に用いられる。

【0015】

【実施例】以下に実施例、比較例を示し本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0016】実施例1

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のク

5

エン酸3ナトリウムを水酸化カルシウムに対し8%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1700L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度45~50℃で2日間攪拌(180rpm)することにより、平均粒径0.44μmのBET比表面積50m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0017】実施例2

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のクエン酸3ナトリウムを水酸化カルシウムに対し0.5%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1700L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度45~50℃で2日間攪拌(180rpm)することにより、平均粒径0.34μmのBET比表面積28m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0018】実施例3

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のクエン酸3ナトリウムを水酸化カルシウムに対し1.0%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり40L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度45~50℃で2日間攪拌(180rpm)することにより、平均粒径0.37μmのBET比表面積28m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0019】実施例4

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のクエン酸3ナトリウムを水酸化カルシウムに対し1.0%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり40L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーに燐酸を0.3%添加し、温度45~50℃で2日間攪拌(180rpm)することにより、平均粒径0.37μmのBET比表面積40m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0020】実施例5

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のクエン酸3ナトリウムを水酸化カルシウムに対し3%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1700L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを同栄商事のM3型ホモジナイザーにより圧力570kg/cm<sup>2</sup>で粉砕して平均粒径0.56μmのBET比表面積55m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0021】実施例6

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のク

6

エン酸3ナトリウムを水酸化カルシウムに対し1.0%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1700L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーに燐酸を0.3%添加し、同栄商事のM3型ホモジナイザーにより圧力570kg/cm<sup>2</sup>で粉砕して平均粒径0.54μmのBET比表面積45m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0022】実施例7

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に水酸化カルシウム1kg当たり1700L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し、炭酸化率15%の段階で10%濃度のクエン酸3ナトリウムを水酸化カルシウムに対し3%添加した。この後同じ炭酸ガス流量で炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度45~50℃で2日間攪拌(180rpm)することにより、平均粒径0.50μmのBET比表面積34m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0023】実施例8

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度の酒石酸ナトリウムを水酸化カルシウムに対し3%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1700L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度45~50℃で2日間攪拌(180rpm)することにより平均粒径0.42μmのBET比表面積48m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0024】実施例9

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に10%濃度のシュウ酸ナトリウムを水酸化カルシウムに対し3%添加し、このスラリーに水酸化カルシウム1kg当たり1700L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度45~50℃で2日間攪拌(180rpm)することにより平均粒径0.44μmのBET比表面積49m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0025】比較例1

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に水酸化カルシウム1kg当たり1700L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カルシウムスラリーを温度45~50℃で2日間攪拌(180rpm)することにより平均粒径0.55μmのBET比表面積12m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラーを得た。反応条件及び結果を表1に示す。

#### 【0026】比較例2

温度10℃、濃度11.8%の石灰乳に水酸化カルシウム1kg当たり1700L/hrの炭酸ガス流量で炭酸ガスを導通し炭酸カルシウムを生成した。次いで、この炭酸カ

ルシウムスラリーをM3型ホモジナイザーにより圧力5  
70kg/cm<sup>2</sup>で粉碎して平均粒径0.36μmのBET比  
表面積10m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウムスラリーを得た。反応条\*  
【表1】

\*件及び結果を表1に示す。  
【0027】

	結晶形成 物質の 種類と量	炭酸ガス量 L/hr	含有物質の 種類と量	分散方法	分散前の 比表面積 m <sup>2</sup> /g	分散後の 比表面積 m <sup>2</sup> /g	分散状態 平均粒径 μm
実施例1	脂肪酸3ナット 3.0%	1700	—	攪拌加温	52	50	0.44
実施例2	脂肪酸3ナット 0.5%	1700	—	攪拌加温	52	28	0.34
実施例3	脂肪酸3ナット 1.0%	40	—	攪拌加温	48	28	0.37
実施例4	脂肪酸3ナット 1.0%	40	燐酸 0.3%	攪拌加温	45	40	0.37
実施例5	脂肪酸3ナット 3.0%	1700	—	湿式ミル	52	55	0.58
実施例6	脂肪酸3ナット 1.0%	1700	燐酸 0.3%	湿式ミル	52	45	0.54
実施例7	脂肪酸3ナット 3.0%	1700	—	攪拌加温	35	34	0.50
実施例8	酒石酸3ナット 3.0%	1700	—	攪拌加温	55	48	0.42
実施例9	シュウ酸3ナット 3.0%	1700	—	攪拌加温	53	49	0.44
比較例1	—	1700	—	攪拌加温	35	12	0.55
比較例2	—	1700	—	湿式ミル	35	10	0.38

#### 【0028】応用例1

上記実施例1～9、比較例1～2により得られた炭酸カルシウムに脂肪酸ソーダを炭酸カルシウムに対し7～10%表面処理した後、フィルタープレスで脱水し、乾燥粉末化により各々の炭酸カルシウムの粉体を得た。これらの粉体を使用し、下記配合により塩化ビニルペーストゾルを作成し、その粘性(2rpm、20rpmの粘度)及びチキソ性(TI値)を調べた。結果を表2に示す。

#### 【0029】配合1

塩化ビニルペーストレジン(日本ゼオン121、日本ゼ

オン株式会社製)30部

DOP 90部

炭酸カルシウム試料 30部

#### 【0030】配合2

塩化ビニルペーストレジン(日本ゼオン121、日本ゼオン株式会社製)30部

DOP 90部

炭酸カルシウム試料 60部

#### 【0031】

【表2】

	配合 1			配合 2		
	粘度 (P)			粘度 (P)		
	2rpm	20rpm	T I	2rpm	20rpm	T I
実施例 1	1630	255	6.35	20000以上	2000以上	——
実施例 2	1200	184	6.49	14700	1930	7.62
実施例 3	1470	225	6.53	12900	1660	7.7
実施例 4	1600	251	6.37	20000以上	2000以上	——
実施例 5	1230	163	7.55	20000以上	2000以上	——
実施例 6	1410	210	6.71	20000以上	2000以上	——
実施例 7	1300	210	6.19	15100	1960	7.70
実施例 8	1310	220	5.95	15000	1910	7.85
実施例 9	1290	197	6.54	14300	1880	7.61
比較例 1	620	92	6.74	4460	590	7.53
比較例 2	720	126	5.71	9700	1400	6.93

【0032】表2の結果より、実施例1～9の炭酸カルシウムを原料として調製された粉体は、従来品に比べてより微粒子で分散しているため、比較例1～2の炭酸カルシウムの粉体と比較して、高い粘性及びチキソ性（T I 値）を示し、分散性が極めて良好であることが確認される。

【0033】

【発明の効果】叙上のとおり、本発明によれば炭酸カル

シウムの凝集体を微粒子の状態のまま分散した炭酸カルシウムが得られ、塗料の増粘剤、シーリング材、塩化ビニルペーストゾルのチキソ性付与剤、ゴムの補強剤、プラスチックの補強剤、各種分野での紫外線吸収剤、コート紙の塗工用顔料、印刷インキ用顔料、農業のキャリアー、インキジェット紙のトナー、化粧品原料等に有用である。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-072215

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

C01F 11/18

C08K 3/26

// C09K 3/10

D21H 19/38

(21)Application number : 08-249128

(71)Applicant : MARUO CALCIUM CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.1996

(72)Inventor : AZUMA TOSHIO  
HAYASHI YUSUKE  
FUJIWARA TOSHIO

## (54) PRODUCTION OF FINE PARTICULATE CALCIUM CARBONATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain fine precipitated calcium carbonate having satisfactory dispersibility by adding a specified substance to an aq. suspension of calcium hydroxide and carrying out carbonation reaction when gaseous CO<sub>2</sub> is blown into the aq. suspension to produce calcium carbonate.

SOLUTION: A substance forming a complex by coordination with a metallic ion is added to an aq. suspension of calcium hydroxide, calcium carbonate is formed by carbonation reaction and then it is aged to produce the objective fine particulate calcium carbonate. At least one kind of compd. selected from among hydroxycarboxylic acid, polyhydroxycarboxylic acid, aminocarboxylic acid, polyphosphoric acid, amino acid, alkali metallic salts, alkaline earth metallic salts and ammonium salts of the acids and ketone is preferably used as the substance forming a complex.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.08.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3058255

[Date of registration] 21.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-14302

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.09.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



\* NOTICES \*

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the very fine particle calcium carbonate characterized by in blowing carbon dioxide gas into calcium-hydroxide water suspension, and manufacturing a calcium carbonate adding the matter which configures in a metal ion and forms a complex in calcium-hydroxide water suspension, and for a carbonation reaction generating a calcium carbonate, and ripening this calcium carbonate after an appropriate time.

[Claim 2] The manufacture approach according to claim 1 of being at least one sort as which the matter which configures in a metal ion and forms a complex is chosen from hydroxycarboxylic acid, a polyhydroxy carboxylic acid, amino polycarboxylic acid, polyphosphoric acid, amino acid, those alkali-metal salts, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, and the group which it becomes from ketones.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 2 that hexa metaphosphoric acid or Tripoli phosphoric acid, and amino acid are [ hydroxycarboxylic acid / a citric acid, oxalic acid or a malic acid, and a polyhydroxy carboxylic acid / a gluconic acid or a tartaric acid, and amino polycarboxylic acid / glutamic acid or an aspartic acid, and ketones ] an acetylacetone, methyl acetoacetate, or an acetoacetic-acid allyl compound for iminodiacetate, ethylenediaminetetraacetic acid or nitrilotriacetic acid, and polyphosphoric acid.

[Claim 4] The manufacture approach according to claim 1 which adds the matter which forms the complex configured in the metal ion 0.1 to 10% of the weight to a calcium hydroxide.

[Claim 5] The manufacture approach according to claim 1 of adding and ripening the phosphorus content matter to the generated calcium-carbonate slurry.

[Claim 6] The manufacture approach according to claim 5 which adds the phosphorus content matter 0.01 to 0.6% of the weight to a calcium carbonate.

[Claim 7] The manufacture approach according to claim 5 or 6 which is at least one sort chosen from the group which the phosphorus content matter becomes from phosphoric acid, phosphorous acid, phosphonic acid and those derivatives, those alkali-metal salts, an alkaline-earth-metal salt, and ammonium salt.

[Claim 8] The manufacture approach according to claim 1 that calcium-hydroxide water suspension concentration performs [ 8-30 degrees C and a carbon-dioxide-gas flow rate ] 3.5 to 19.3%, and threshold reaction temperature performs a carbonation reaction under the conditions of per [ 40 ] 1kg of calcium hydroxides - 1800 L/hr.

[Claim 9] The manufacture approach according to claim 1 which ripens by wet grinding, ultrasonic distribution, or stirring at the temperature of 20-70 degrees C.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is detailed, and there is little secondary condensation and it is related with the manufacture approach of the good calcium carbonate made from sedimentation of dispersibility.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the industrial manufacture approach of current and the calcium carbonate made from sedimentation, the carbon-dioxide-gas method is adopted widely. Thus, in order to raise the physical properties at the time of combination further according to the magnitude of the primary particle, surface preparation of the manufactured calcium carbonate is carried out to a particle front face in various finishing agents of inorganic or an organic system, it is blended with rubber, plastics, paper, a coating, etc., and is used in large quantities widely. However, it is made impossible for the calcium carbonate made from sedimentation manufactured by these carbon-dioxide-gas method to lose secondary floc originally, maintaining the early diameter of a primary particle, even if the cohesive force between particles was strong, many primary particles condensed, it formed big secondary floc, the cohesive force had the strong diameter of a primary particle about especially the thing 0.2 micrometers or less especially and it used great energy.

[0003] When the calcium carbonate made from sedimentation containing much such secondary flocs is blended with rubber, plastics, paper, a coating, etc., like a primary particle with big secondary floc, behavior is carried out, the physical-properties fall of a maldistribution, a fall on the strength, a gloss fall, viscous lack, etc. is caused, and various blending effects expected to a primary particle detailed originally are not acquired. Even if similarly it carries out surface treatment of various finishing agents of inorganic or an organic system to the calcium carbonate made from sedimentation containing much such secondary flocs, it does not pass to carry out surface treatment of the secondary floc, and sufficient effectiveness is not demonstrated.

[0004] In order to distribute such secondary flocs from the former, the process which ripens a calcium-carbonate slurry under conditions, such as warming and stirring, is used. However, by this distributed approach, it becomes a particle several times the magnitude of even if a primary particle grows with advance of distribution of each particle. That is, in the distributed process by aging, it is opposite events to maintain the detailed diameter of a primary particle immediately after completing a carbonation reaction and to distribute such flocs. As mentioned above, it was impossible to have acquired the distributed condition near a primary particle as much as possible with the conventional technique, while it has been in the particle condition that the application is expected widely industrially.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is the manufacture approach of it being more detailed than the conventional calcium carbonate made from sedimentation, and obtaining a

calcium carbonate with good dispersibility in view of this actual condition. That is, in order to distribute the floc of a calcium carbonate, even if it uses the same aging process as the former, the manufacture approach of the very fine particle calcium carbonate changed into a good distributed condition will be offered, without growing up a primary particle as much as possible. [0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out the manufacture approach of the calcium carbonate made from sedimentation with detailed and good dispersibility by adding the specific matter and performing a carbonation reaction wholeheartedly as a result of examination, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, in blowing carbon dioxide gas into calcium-hydroxide water suspension (it being hereafter described as milk of lime), and manufacturing a calcium carbonate, this invention adds the matter (it is hereafter described as the complexing matter) which configures in a metal ion and forms a complex in calcium-hydroxide water suspension, generates a calcium carbonate by the carbonation reaction, and makes the contents the manufacture approach of the very fine particle calcium carbonate characterized by ripening this calcium carbonate after an appropriate time.

[0007] Below, the manufacture approach of this invention is explained more concretely.

Milk-of-lime concentration adds the complexing matter to 6.1 – 13.3% of milk of lime preferably 3.5 to 19.3% (it is below the same% of the weight).

[0008] As complexing matter used for this invention, hydroxycarboxylic acid and its alkali-metal salts, such as a citric acid, oxalic acid, and a malic acid, An alkaline earth metal salt and ammonium salt; A polyhydroxy carboxylic acid and its alkali-metal salts, such as a gluconic acid and a tartaric acid, An alkaline earth metal salt and ammonium salt; Iminodiacetate, ethylenediaminetetraacetic acid, Amino polycarboxylic acid and its alkali-metal salts, such as nitrilotriacetic acid, An alkaline-earth-metal salt and ammonium salt; Polyphosphoric acid and its alkali-metal salts, such as hexa metaphosphoric acid and Tripoli phosphoric acid, An alkaline-earth-metal salt and ammonium salt; Amino acid and its alkali-metal salts, such as glutamic acid and an aspartic acid, An alkaline earth metal salt and ammonium salt; ketones, such as an acetylacetone, methyl acetoacetate, and an acetoacetic-acid allyl compound, are mentioned, and these are independent, or they are combined two or more sorts and used.

[0009] The complexing matter is more preferably added 0.3 to 5% 0.1 to 10% to a calcium hydroxide. At less than 0.1%, it is almost ineffective, and when 10% is exceeded, there is an inclination it is not not only desirable in cost, but condensation becomes strong too much and it is hard coming to distribute. Any in the middle of a reaction are sufficient as the stage of addition before a carbonation reaction, and it may be added reaction before in the middle of [ both ] a reaction.

[0010] It flows through carbon dioxide gas in this milk of lime, and a calcium-carbonate slurry is generated. 3.5 – 19.3% of milk-of-lime concentration is [ the conditions at this time ] desirable. At less than 3.5%, since cost becomes high industrially, it is not desirable, and since the calcium-carbonate particle generated when 19.3% was exceeded becomes large, it is not desirable. 8–30 degrees C of threshold reaction temperature are desirable. Since the calcium-carbonate particle generated when 30 degrees C was exceeded preferably, since cost became high industrially at less than 8 degrees C becomes large, it is not desirable. A carbon-dioxide-gas flow rate has desirable 40 – 1800 L/hr. In less than 40 lhrs, since cost will become high industrially if 1800 L/hr is exceeded preferably, since the generated calcium-carbonate particle becomes large, it is not desirable.

[0011] Like the above, the obtained calcium-carbonate slurry is agitated at 20–70 degrees C of solution temperature for the purpose of distribution of a calcium-carbonate particle, and the calcium-carbonate slurry which is hardly growing is obtained from the diameter of a primary particle of the floc of a basis. Since cost will become high industrially if 70 degrees C is exceeded preferably, since time amount requires the temperature at this time for distribution at less than 20 degrees C, it is not desirable. moreover, stirring conditions -- 5rpm the above -- desirable

-- more -- desirable -- 5 - 360rpm it is . It is 360rpm, although maturing time becomes short so that the stirring force is large. If it exceeds, it becomes [ cost ] high and is not desirable, and it is 5rpm. In the following, an aging period becomes long and is not desirable in cost.

[0012] Decision whether the particle distributed by the manufacture approach of this invention can be checked from the thickening condition in the passage of time of a particle-size-distribution meter, an electron microscope, and a calcium-carbonate slurry etc. Measurement of the specific surface area by the BET adsorption method, an electron microscope photograph, etc. are suitable for the check of a particle hardly growing in a distributed process, but existing in the state of a particle on the other hand. the conventional stirring and warming -- by the aging approach under conditions, by the specific surface area of the particle immediately after carbonation measuring with a BET adsorption method, when it is 50m about 2/g particle diameter, if a particle makes aging distribute, it will become below 20m<sup>2</sup>/g. That is, by aging, a particle grows and particle diameter becomes large. On the other hand, if it is the approach of this invention, even if it uses the conventional aging approach, the specific surface area of a BET adsorption method can be maintained more than 40m<sup>2</sup>/g. Furthermore, the distributed conditions of the particle are being obtained by the conventional aging approach, and a thing more than equivalent. What is necessary is just to use an approach suitable timely according to a situation, although there is the approach of repeating dehydration and maceration etc. removing the wet-grinding approach by the wet mill which used the glass bead other than the aging approach by above-mentioned stirring, warming, etc. as an approach of distributing floc, the ultrasonic distribution approach, and alkali.

[0013] Moreover, in the manufacture approach of this invention, as an approach of controlling growth of a particle further, the phosphorus content matter is added to the calcium-carbonate slurry immediately after the above-mentioned combination, it ripens on the above-mentioned conditions, and the method of obtaining the dispersed calcium-carbonate slurry without particle growth is mentioned. as phosphorus content matter said here, phosphoric acid, phosphorous acid, phosphonic acid, those derivatives, those alkali-metal salts, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, etc. are mentioned, and these are independent -- or two or more sorts are combined and it is used. About 0.01 - 0.6% of an addition is desirable to a calcium carbonate. At less than 0.01%, the particle growth rate of a calcium carbonate becomes quick, and particle growth becomes remarkable at distribution and coincidence, there is an inclination for distribution to also become slow although the grain child growth exceeding 0.6% is suppressed, and it is not desirable in cost.

[0014] The particle calcium carbonate obtained by this invention is suitably used in cosmetics raw materials, such as the thickener of a coating, a sealing material, the thixotropy grant agent of a vinyl chloride paste sol, the reinforcing agent of rubber, the reinforcing agent of plastics, an ultraviolet ray absorbent in various fields, a pigment for coating of coat paper, a pigment for printing ink, a carrier of agricultural chemicals, and a toner of ink jet paper, etc.

[0015]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown below and this invention is explained more to a detail, this invention is not limited only to these examples.

[0016] Citric-acid 3 sodium of concentration was added 8% to the calcium hydroxide 10% to milk of lime of example 1 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, it flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 1700 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in this slurry, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.44 micrometers of 50m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained by carrying out churning (180rpm) of this calcium-carbonate slurry for two days at the temperature of 45-50 degrees C. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0017] Citric-acid 3 sodium of concentration was added 0.5% to the calcium hydroxide 10% to milk of lime of example 2 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, it flowed

through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 1700 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in this slurry, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.34 micrometers of 28m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained by carrying out churning (180rpm) of this calcium-carbonate slurry for two days at the temperature of 45-50 degrees C. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0018] Citric-acid 3 sodium of concentration was added 1.0% to the calcium hydroxide 10% to milk of lime of example 3 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, it flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 40 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in this slurry, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.37 micrometers of 28m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained by carrying out churning (180rpm) of this calcium-carbonate slurry for two days at the temperature of 45-50 degrees C. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0019] Citric-acid 3 sodium of concentration was added 1.0% to the calcium hydroxide 10% to milk of lime of example 4 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, it flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 40 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in this slurry, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.37 micrometers of 40m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained by adding phosphoric acid 0.3% to this calcium-carbonate slurry, and carrying out churning (180rpm) for two days at the temperature of 45-50 degrees C. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0020] Citric-acid 3 sodium of concentration was added 3% to the calcium hydroxide 10% to milk of lime of example 5 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, it flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 1700 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in this slurry, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, M3 mold homogenizer of these Sakae business affairs ground this calcium-carbonate slurry by the pressure of 570kg/cm<sup>2</sup>, and the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.56 micrometers of 55m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0021] Citric-acid 3 sodium of concentration was added 1.0% to the calcium hydroxide 10% to milk of lime of example 6 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, it flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 1700 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in this slurry, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, phosphoric acid was added 0.3% to this calcium-carbonate slurry, M3 mold homogenizer of these Sakae business affairs ground by the pressure of 570kg/cm<sup>2</sup>, and the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.54 micrometers of 45m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0022] It flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 1700 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in milk of lime of example 7 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, and citric-acid 3 sodium of concentration was added 3% to the calcium hydroxide 10% in the phase of 15% of rates of carbonation. The calcium carbonate was generated by the carbon-dioxide-gas flow rate same after this. Subsequently, the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.50 micrometers of 34m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained by carrying out churning (180rpm) of this calcium-carbonate slurry for two days at the temperature of 45-50 degrees C. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0023] The sodium tartrate of concentration was added 3% to the calcium hydroxide 10% to milk of lime of example 8 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, it flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 1700 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in this slurry, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.42 micrometers of 48m<sup>2</sup>/[ of BET

specific surface areas ] g was obtained by carrying out churning (180rpm) of this calcium-carbonate slurry for two days at the temperature of 45-50 degrees C. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0024] The sodium oxalate of concentration was added 3% to the calcium hydroxide 10% to milk of lime of example 9 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, it flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 1700 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in this slurry, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.44 micrometers of 49m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained by carrying out churning (180rpm) of this calcium-carbonate slurry for two days at the temperature of 45-50 degrees C. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0025] It flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 1700 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in milk of lime of example of comparison 1 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.55 micrometers of 12m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained by carrying out churning (180rpm) of this calcium-carbonate slurry for two days at the temperature of 45-50 degrees C. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0026] It flowed through carbon dioxide gas by the carbon-dioxide-gas flow rate of 1700 L/hr per 1kg of calcium hydroxides in milk of lime of example of comparison 2 temperature of 10 degrees C, and 11.8% of concentration, and the calcium carbonate was generated. Subsequently, M3 mold homogenizer ground this calcium-carbonate slurry by the pressure of 570kg/cm<sup>2</sup>, and the calcium-carbonate slur with a mean particle diameter of 0.36 micrometers of 10m<sup>2</sup>/[ of BET specific surface areas ] g was obtained. A reaction condition and a result are shown in Table 1.

[0027]

[Table 1]

	錯体形成 物質の 種類と量	炭酸ガス量 L/hr	結合有物質の 種類と量	分散方法	分散前の 比表面積 m <sup>2</sup> /g	分散後の 比表面積 m <sup>2</sup> /g	分散状態 平均粒径 μm
実施例 1	リン酸 3 ナトリウム 3.0%	1700	—	攪拌加温	52	50	0.44
実施例 2	リン酸 3 ナトリウム 0.5%	1700	—	攪拌加温	52	28	0.34
実施例 3	リン酸 3 ナトリウム 1.0%	40	—	攪拌加温	46	28	0.37
実施例 4	リン酸 3 ナトリウム 1.0%	40	磷酸 0.3%	攪拌加温	45	40	0.37
実施例 5	リン酸 3 ナトリウム 3.0%	1700	—	湿式ミル	52	55	0.56
実施例 6	リン酸 3 ナトリウム 1.0%	1700	磷酸 0.3%	湿式ミル	52	45	0.54
実施例 7	リン酸 3 ナトリウム 3.0%	1700	—	攪拌加温	35	34	0.50
実施例 8	酒石酸ナトリウム 3.0%	1700	—	攪拌加温	55	48	0.42
実施例 9	シュウ酸ナトリウム 3.0%	1700	—	攪拌加温	53	49	0.44
比較例 1	—	1700	—	攪拌加温	35	12	0.55
比較例 2	—	1700	—	湿式ミル	35	10	0.36

[0028] After carrying out surface treatment of the fatty-acid soda to the calcium carbonate

obtained by the application 1 above-mentioned examples 1-9 and the examples 1-2 of a comparison 7 to 10% to a calcium carbonate, it dehydrated with the filter press and the fine particles of each calcium carbonate were obtained by desiccation disintegration. These fine particles were used, the vinyl chloride paste sol was created by the following combination, and the viscosity (viscosity of 2rpm and 20rpm) and thixotropy (TI value) were investigated. A result is shown in Table 2.

[0029] The combination 1 vinyl-chloride paste resin (Nippon Zeon 121, Nippon Zeon Co., Ltd. make) 30 section DOP 90 section calcium-carbonate sample The 30 sections [0030] The combination 2 vinyl-chloride paste resin (Nippon Zeon 121, Nippon Zeon Co., Ltd. make) 30 section DOP 90 section calcium-carbonate sample The 60 sections [0031]

[Table 2]

	配合 1			配合 2		
	粘度 (P)			粘度 (P)		
	2rpm	20rpm	T I	2rpm	20rpm	T I
実施例 1	1630	255	6.35	20000以上	2000以上	——
実施例 2	1200	184	6.49	14700	1930	7.62
実施例 3	1470	225	6.53	12900	1660	7.7
実施例 4	1600	251	6.37	20000以上	2000以上	——
実施例 5	1230	163	7.55	20000以上	2000以上	——
実施例 6	1410	210	6.71	20000以上	2000以上	——
実施例 7	1300	210	6.19	15100	1960	7.70
実施例 8	1310	220	5.95	15000	1910	7.85
実施例 9	1290	197	6.54	14300	1880	7.61
比較例 1	620	92	6.74	4460	590	7.53
比較例 2	720	126	5.71	9700	1400	6.93

[0032] Since the fine particles prepared as a raw material are distributing the calcium carbonate of examples 1-9 by the particle more from the result of Table 2 compared with elegance conventionally, as compared with the fine particles of the calcium carbonate of the examples 1-2 of a comparison, high viscosity and thixotropy (TI value) are shown, and it is checked that dispersibility is very good.

[0033]

[Effect of the Invention] As above-stated, according to this invention, the calcium carbonate which distributed the floc of a calcium carbonate with the condition of a particle is obtained, and it is useful in the thickener of a coating, a sealing material, the thixotropy grant agent of a vinyl chloride paste sol, the reinforcing agent of rubber, the reinforcing agent of plastics, the ultraviolet ray absorbent in various fields, the pigment for coating of coat paper, the pigment for printing ink, the carrier of agricultural chemicals, the toner of ink jet paper, a cosmetics raw material, etc.

[Translation done.]